

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-62279

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 7/12	P S J			
C 08 K 3/00	K A A			
9/04	K C P			
C 09 D 11/02	P T G			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全12頁)

(21)出願番号	特願平5-210273	(71)出願人	000000066 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号
(22)出願日	平成5年(1993)8月25日	(72)発明者	安田 直樹 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内
		(72)発明者	田中 祐之 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内
		(72)発明者	座間 卓 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 塗料、インキ組成物

(57)【要約】

【構成】不飽和結合含有モノ置换エチレングリコールの
フタル酸ハーフエステル、マレイン酸ハーフエステルま
たはアセト酢酸エステル残基を分子中に有する金属化合
物化合物を、顔料および無機フィラーに対して0.01
~20重量%配合してなる塗料、インキ組成物。

【効果】本発明中の金属化合物を塗料に添加することに
より、塗膜に加焼性および剛性を付与できる。

1

【特許請求の範囲】

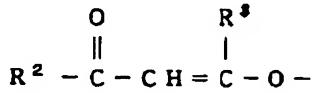
【請求項1】 下記一般式(I)で表される不飽和側鎖を有するジルコニウムまたはアルミニウム化合物を顔料*



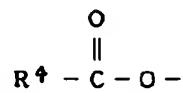
上記式中、Mはジルコニウムまたはアルミニウム原子を表し、Xは下記一般式(ア)～(キ)のいずれかで表される基を、Yは下記一般式(ク)～(ソ)のいずれかで

*および無機フィラーに対して0.01～20重量%配合してなる塗料、インキ組成物。

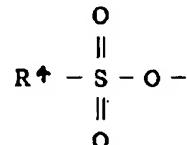
【化1】



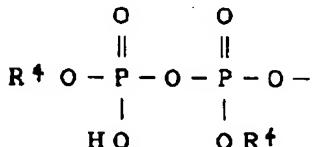
(ア)



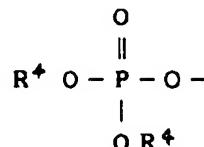
(イ)



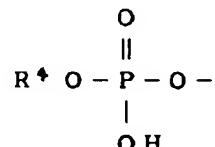
(ウ)



(エ)



(オ)

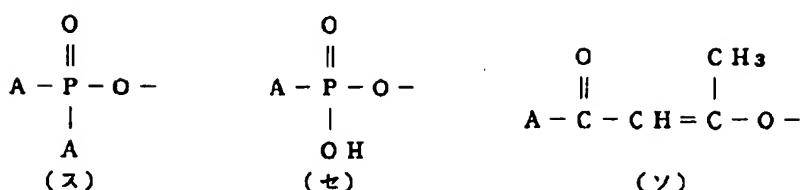
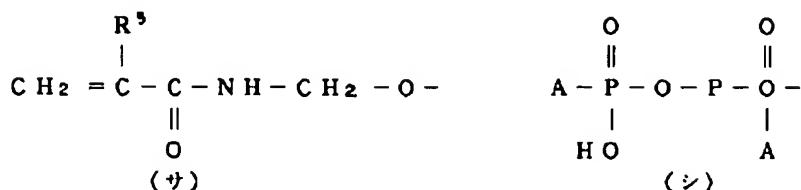
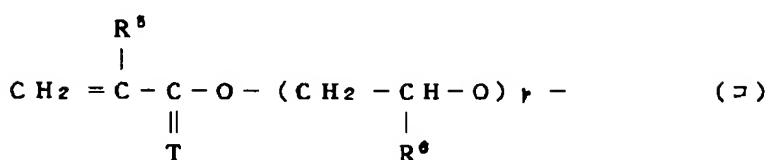
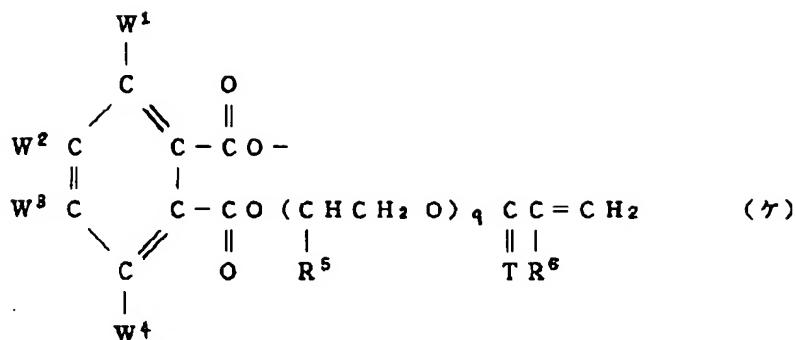
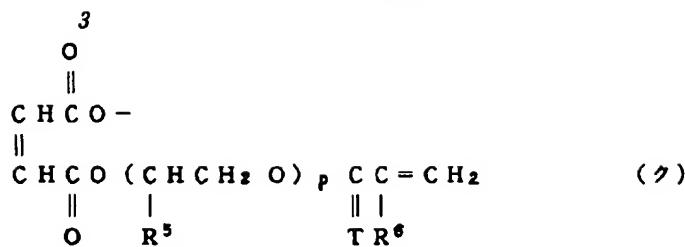


(カ)



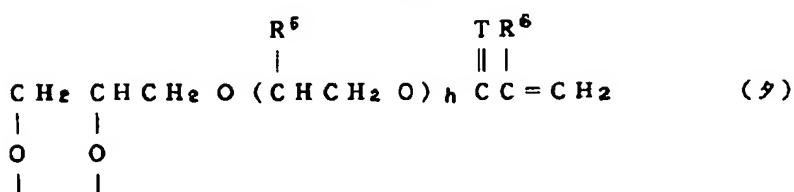
(キ)

【化3】



[化4]

40



上記基中、 R^2 及び R^3 は同一または異なっていてもよいが炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシリル基を、 R^4 は炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基を、 R^5 および R^6 は同一または異なっていて

もよいがHまたはCH₃を、TはOまたはH₂を、W'～W'は同一または異なっていてもよいが炭素原子数1～20のアルキル基、H、ハロゲン原子、ニトロ基またはアシル基を表し、p、q、rおよびp'q'はそれぞれ0～

20の整数を表し(但し、TがOであるときは、pおよびqは1～20の整数である)、そしてAは(コ)または(サ)を表す。ただし、Mがジルコニウム原子である場合は、xは常に4であるが、uは0～3の整数であり、vは0～4の整数であり、wは0～2の整数であり、そしてv=0のときはw=1～2で、v=1～4のときはw=0～1で、かつu+v+2w≤4を満たし(Zr化合物)、そしてMがアルミニウム原子である場合は、xは常に3であるが、uは0～2の整数であり、vは0～3の整数であり、wは0～1の整数であり、そしてv=0のときはw=1で、v=1～3のときはw=0で、かつu+v+2w≤3を満たす(A1化合物)。

【請求項2】 請求項1記載の不飽和側鎖を有するジルコニウムまたはアルミニウム化合物0.01～20重量%で表面処理された顔料および無機フィラー1重量部、樹脂成分0.15～9重量部及び溶剤成分0.15～4.5重量部を配合してなる塗料、インキ組成物。

【請求項3】 顔料またはフィラーが炭素、金属水酸化物、金属酸化物、炭酸塩、硫酸塩、クロム酸塩、ケイ酸塩、有機顔料または磁性粉である特許請求項1記載の塗料、インキ組成物。

【請求項4】 樹脂成分がアクリル系、不飽和ポリエステル系である特許請求項1記載の塗料、インキ組成物。

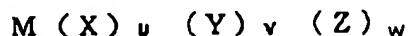
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、塗膜強度の大きい塗料、インキに関する。

【0002】

【従来の技術】 通常、塗料中での顔料やフィラーフ分散性を向上させるため、分散剤が用いられる。脂肪酸塩、各種界面活性剤、ポリエステル系オリゴマー等が代表的な分散剤であるが、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系、シラン系などの表面改質剤も、同様の目的で使用してきた。このうちチタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系は主に粘度低下剤、高充填化剤、*



【0008】 上記式中、Mはジルコニウムまたはアルミニウム原子を表し、Xは下記一般式(ア)～(キ)のいずれかで表される基を、Yは下記一般式(ク)～(ソ)のいずれかで表される基を、Zは(タ)で表される基

*分散剤として、シラン系は分散剤、剛性付与剤として利用されている。フィラーに対する親和性は両者で相違がみられ、チタネート系、ジルコニウム系はTiO₂、酸化鉄、CaCO₃等に対しては効果が大きいが、シリカ、ガラス等には若干効果が弱く、シラン系は、逆の効果を示すことが知られている。またアルミニウム系は特にカーボンブラックに対して高い親和性を示す。

【0003】 一方塗膜物性において重要なものの一つに、塗膜強度が挙げられる。これには表面硬度、剥離強度、材質追随性等があり、塗膜の加撓性や剛性などが関連する物性である。塗膜の加撓性付与には前述のチタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系が用いられ、剛性にはシラン系が用いられる。しかしながら加撓性、剛性共に付与する表面処理剤はあまりない。またTiO₂、炭酸カルシウムなどを配合した塗膜の剛性を上げるのは難しいのが現状である。なお剛性付与を目的として、特開昭61-204278号記載のマレイン酸骨格を有するチタネート化合物があるが、本発明者らの検討によれば該化合物を用いても期待するほどの効果は得られなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、顔料分散性、塗膜の加撓性および剛性が改善された塗料、インキを提供することである。

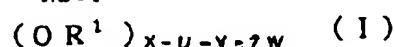
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、ある種の不飽和側鎖を含有する金属化合物により、上記目的を達成できることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0006】 本発明は下記一般式(I)で表される不飽和側鎖を有するジルコニウムまたはアルミニウム化合物を顔料および無機フィラーに対して0.01～20重量%配合してなる塗料、インキ組成物である。

【0007】

【化5】



を、そしてR¹は炭素原子数1～8のアルキル基を表す。

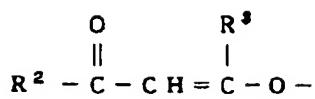
【0009】

【化6】

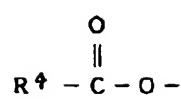
(5)

特開平7-62279

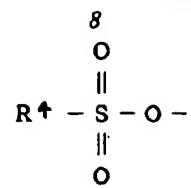
7



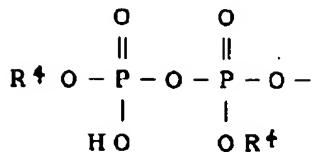
(ア)



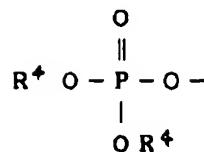
(イ)



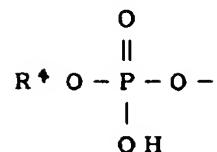
(ウ)



(エ)



(オ)



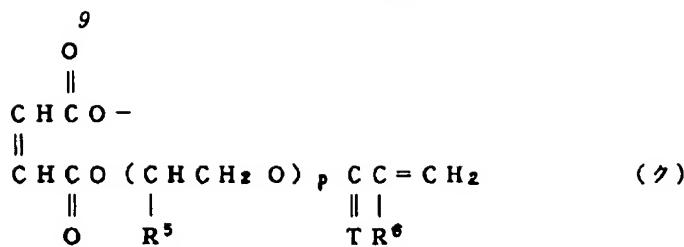
(カ)



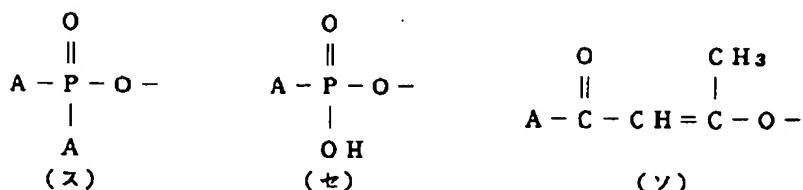
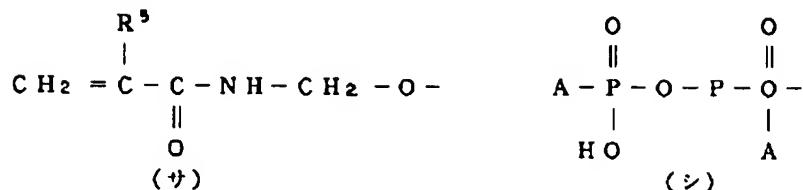
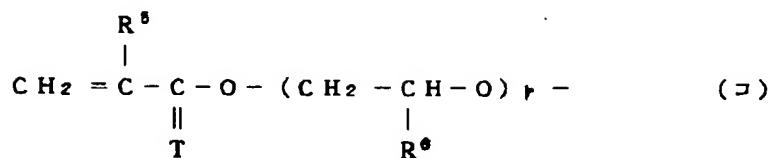
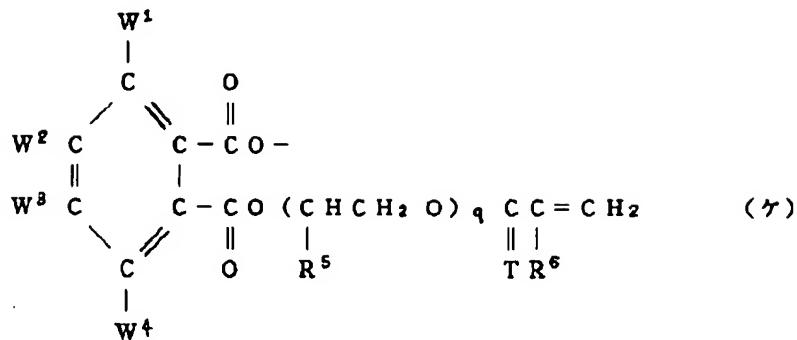
(キ)

【0010】

20 【化7】

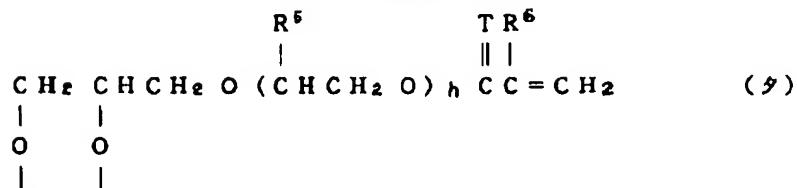


10



【0011】

40【化8】



【0012】上記基中、R² 及びR³ は同一または異なるついていてもよいが炭素原子数1～30のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシル基を、R⁴ は炭素原子数1～30のアルキル基を、R⁵ およびR⁶ は同一または

異なるついていてもよいがHまたはCH₃を、TはOまたはH₂を、W¹～W⁴は同一または異なるついていてもよいが炭素原子数1～20のアルキル基、H、ハロゲン原子、ニトロ基またはアシル基を表し、p、q、rおよびhは

11

それぞれ0～20の整数を表し（但し、Tが0であるときは、pおよびqは1～20の整数である）、そしてAは（コ）または（サ）を表す。ただし、Mがジルコニウム原子である場合は、xは常に4であるが、uは0～3の整数であり、vは0～4の整数であり、wは0～2の整数であり、そしてv=0のときはw=1～2で、v=1～4のときはw=0～1で、かつu+v+2w≤4を満たし（Zr化合物）、そしてMがアルミニウム原子である場合は、xは常に3であるが、uは0～2の整数であり、vは0～3の整数であり、wは0～1の整数であり、そしてv=0のときはw=1で、v=1～3のときはw=0で、かつu+v+2w≤3を満たす（Al化合物）。

【0013】本発明の不飽和側鎖を有するジルコニウム化合物およびアルミニウム化合物は一般に以下のそれ各自体公知の方法にて製造することができる。すなわち、
 (a) 下記一般式(I)で表されるアルコキシジルコニウム化合物に対して下記一般式(II)で表される化合物のいずれか少なくとも1種類を合計s倍モルおよび下記一般式(IV)で表される不飽和側鎖を有する化合物のいずれか少なくとも1種類を合計t倍モル反応させる(但し、sは0~3、tは0、1~4、かつs+t≤4である)



A 1 (O R¹) ;

X H

Y H

*る)、(b) 下記一般式(II)で表されるアルコキシリコニウム化合物に対して下記一般式(III)で表される化合物のいずれか少なくとも1種類を合計 u 倍モルおよび下記一般式(V)で表される不飽和側鎖を有するグリセリン誘導体のいずれか少なくとも1種類を合計 v 倍モル反応させる(但し、 u は0~3、 v は0.05~2.5かつ $u+2v \leq 4$ である)、(c) 下記一般式(II)'で表されるアルコキシリアルミニウム化合物に対して下記一般式(III)で表される化合物のいずれか少なくとも1種類を合計 s 倍モルおよび下記一般式(IV)で表される不飽和側鎖を有する化合物のいずれか少なくとも1種類を合計 t 倍モル反応させる(但し、 s は0~2.5、 t は0.1~3、かつ $s+t \leq 3$ である)、または(d)下記一般式(II)'で表されるアルコキシリアルミニウム化合物に対して下記一般式(III)で表される化合物のいずれか少なくとも1種類を合計 u 倍モルおよび下記一般式(V)で表される不飽和側鎖を有するグリセリン誘導体のいずれか少なくとも1種類を合計 v 倍モル反応させる(但し、 u は0~2.5、 v は0.05~1.5、かつ $u+2v \leq 3$ である)、ことによって製造できる。

{0 0 1 4}

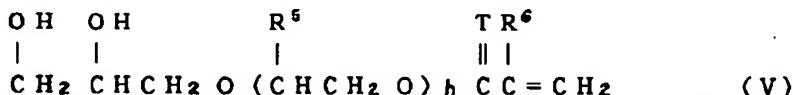
【化9】

(II)

(II)

(III)

(IV)



【0015】上記式中、 R^1 、 R^5 、 R^6 、 X 、 Y 、 T および h は、前記一般式(Ⅰ)におけると同じである。なお、上記反応における各原料の使用量は、本発明に係るジルコニウム化合物またはアルミニウム化合物が生成するものであればよいことはもちろんで、上に記載した量も、標準的な量を示すに過ぎず、これらの量に限定されるわけではない。また、上記反応を前記一般式(Ⅳ)または(Ⅴ)で表される不飽和化合物の大過剰の存在下に行ない、反応残のこのような不飽和化合物を目的化合物とともに顎料、無機フィラーの表面改質剤に持込むと、このような不飽和化合物は希釈剤となり、好都合である。

【0016】いずれの場合も、反応は無溶媒下またはイソプロピルアルコール、トルエン、キシレン等の適當な有機溶媒中で常温乃至150℃程度の温度で原料物質を数時間保持することで行なうことができ、このようにし

4

て反応せしめ、ついで副成したアルコールおよび用いた溶媒を溜去などにより除去することにより、目的物質であるジルコニウム化合物またはアルミニウム化合物は粘度の高い液体、ワックスまたは粉体状物質として得られる。なお、上記各一般式に属する化合物は、上述のところから容易に推測し得るように、複数種類を併用することができる。そして、前記一般式(IV)で表される原料の合計量(併用の場合を含めて)が上記範囲未満の場合は、本発明のジルコニウムまたはアルミニウム化合物におけるその含有量が小さいので従来のカップリング剤と効果上変わりはなく、一方、上記一般式(III)で表される化合物と上記一般式(IV)で表される化合物との合計量が上記範囲を超える場合には、顔料、無機フィラーと反応するアルコキシリル基が少ないので顔料、無機フィラーとの反応性に乏しくなる。

50 【0017】本発明の化合物の原料である一般式 (II)

で示されるアルコキシジルコニウム化合物としては、例えばテトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等が挙げられ、反応性及び経済性の観点からテトラプロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムが好ましい。また、一般式 (II) ' で表されるアルコキシアルミニウム化合物としては、例えばトリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等が挙げられ、反応性及び経済性の観点からトリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウムが好ましい。

【0019】本発明の化合物の更に他の原料である一般式 (IV) で示される化合物のうち、不飽和側鎖を有するフタル酸誘導体中のW¹～W⁴としては、H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、C₅H₁₁、C₆H₁₃、C₇H₁₅、C₈H₁₇、C₉H₁₉、C₁₀H₂₁、C₁₁H₂₃、C₁₂H₂₅、C₁₃H₂₇、C₁₄H₂₉、C₁₅H₃₁、C₁₆H₃₃、C₁₇H₃₅、C₁₈H₃₅、C₁₈H₃₇、C₁₉H₃₉、C₂₀H₄₁、Cl、Br、I等を挙げができるが、経済性の観点からH、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、Cl、BrおよびIが好適である。なお、W¹～W⁴がニトロ基、アシル基など、他の官能基であっても何等差し支えがない。

【0020】また、本発明の化合物の更に他の原料であ

る一般式 (IV) で示される不飽和側鎖を有する化合物であって基 (コ) ～ (ソ) のいずれかを有するものにおける基 (コ) または (サ) および (コ) または (サ) を A として有する基 (シ) ～ (ソ) としては、 R^5 が H 、 R^6 が CH_3 、 T が O 、そして r が $0 \sim 20$ であるもの、 R^6 が H 、 R^6 が H 、 T が O 、そして r が $0 \sim 12$ であるもの、 R^5 が H 、 R^6 が CH_3 、 T が H_2 、そして r が $0 \sim 20$ であるもの、 R^5 が H 、 R^6 が H 、 T が H_2 、そして r が $0 \sim 20$ であるもの、 R^5 が CH_3 、 R^6 が CH_3 、 T が O 、そして r が $0 \sim 20$ であるもの、 R^6 が CH_3 、 R^6 が H 、 T が O 、そして r が $0 \sim 20$ であるもの、 R^5 が CH_3 、 R^6 が CH_3 、 T が H_2 、そして r が $0 \sim 20$ であるもの、および R^5 が CH_3 、 R^6 が H 、 T が H_2 、そして r が $0 \sim 20$ であるものを挙げることができる。一般式 (IV) で示されるこれらの化合物は、 R^5 が H であっても CH_3 であっても、効果上変わりはない。

【0021】本発明の化合物の更に他の原料である一般式(V)で示される不飽和側鎖を有するグリセリン誘導体としては、R⁵がH、R⁶がCH₃、TがO、そしてhが0～20であるもの、R⁵がH、R⁶がH、TがO、そしてhが0～20であるもの、R⁵がH、R⁶がCH₃、TがH₂、そしてhが0～20であるもの、R⁵がH、R⁶がH、TがH₂、そしてhが0～20であるもの、R⁵がCH₃、R⁶がCH₃、TがO、そしてhが0～20であるもの、R⁵がCH₃、R⁶がH、TがO、そしてhが0～20であるもの、R⁵がCH₃、R⁶がCH₃、TがH₂、そしてhが0～20であるもの、およびR⁵がCH₃、R⁶がH、TがH₂、そしてhが0～20であるものを挙げることができる。

【0022】なお、本発明の、不飽和側鎖を有する金属化合物を製造するさいに、必要に応じてハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-ベンゾキノン、2, 6-t-ブチル-p-クレゾール、2, 3-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、アンスラキノン、フェノチアジン、トコフェノール等のラジカル重合禁止剤を添加してもよいことはもちろんである。

【0023】本発明中の顔料、無機フィラーは、カーボンブラック、アセチレンブラック、松煙、黒鉛、アイボリーブラック、ボーンブラック、パインブラック、酸化チタン、酸化鉄黒、マンガン黒、イルメナイト黒、黄鉛、カドミウム黄、亜鉛黄、シアナミド鉛、ネーブルス黄、ウルトラマリン黄、雄黄、朱、カドミウム赤、アンチモン赤、ベンガラ、ウルトラマリンレッド、ウルトラマリンバイオレット、コバルトバイオレット、マンガンバイオレット、ブルシアンブルー、コバルト青、酸化クロム緑、ギネー緑、クロム緑、亜鉛緑、緑土、緑青、花緑青、酸化鉄黄、オーカー、シーンナ、アンバー、白亜、炭酸カルシウム、ごふん、パライト粉、硫酸バリウム、クレイ、との粉、地の粉、タルク、シリカ、ガラス

15

粉、けい石粉、けいそう土、アルミナ、石膏、ハンザエロー、トルイジンレッド、リトルレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン赤、アルミニウム粉、ブロンズ粉、鉛丹、シアナミド鉛、クロム酸鉛、硫酸鉛、亜鉛末、亜酸化鉛、MO·Fe₂O₃ (MはBa、Sr、Ca、Mg、Zn、Pbの一種または2種以上) よりなるフェライト磁性粉末 サマリウムコバルト、ネオジウム鉄コバルト、ジルコニウムコバルト等を用いることができる。特に炭素、金属水酸化物、金属酸化物、炭酸塩、硫酸塩、クロム酸塩、ケイ酸塩、有機顔料、磁性粉などが効果が大きい。なお形状はまったく限定されない。

【0024】樹脂成分も特に限定されないが、ロジン、セラック、ギルソナイト等の天然樹脂の他、アクリル系、フェノール系、ブチル尿素、メラミン樹脂などのアミノ系、アルキド樹脂、不飽和ポリエステルなどのポリエステル系、ポリアミド系、エポキシ樹脂系、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル樹脂系、ニトロセルロース樹脂などのセルロース樹脂系、ウレタン樹脂系、石油樹脂系、フッ素樹脂等を挙げることができるが、中でもアクリル系、不飽和ポリエステル系が効果が大きい。添加量は顔料、無機フィラー1重量部に対して0.15~9重量部であるが、磁性塗料の場合は一般に、磁性粉1重量部に対して0.15~0.6重量部である。これより多いと塗料の流動性が悪化し、少ないとダレや塗膜の強度が落ちるなどの支障をきたす。なお各々の塗料系で通常使用されている硬化剤も、特に限定されない。

【0025】溶剤系は樹脂を溶解するものであれば特に限定されず、植物油や乾性油との併用も差し支えない。添加量は顔料、無機フィラー1重量部に対して0.15~4.5重量部であるが、これより多いとダレ、顔料沈降等の支障をきたし、少ないと流動性が悪い。

【0026】顔料、無機フィラーの表面改質方法は、顔料、無機フィラーに対して0.1~20重量%、好ましくは0.5~5重量%の表面改質剤を直接添加し、ヘンシェルミキサー等で均一分散させる乾式法、溶液に顔料、無機フィラーを浸せきした後、溶媒を除去する湿式法等である。また塗料調製においてよく行われているような、ビヒクリや種々の添加剤と共に混練する際に表面改質剤を添加するインテグラル法でも、充分に効果があらわれる。なお添加量は多くとも少なくとも効果がない。

【0027】また、特性を損なわない範囲での増粘剤、沈降防止剤、防汚剤、帶電防止剤等といった一般に用いられている塗料インキ添加剤の使用は、一向に差し支えない。

【0028】本発明の効果は、以下の機構で発現する。本発明中の不飽和側鎖を有するジルコニウムまたはアルミニウム化合物は、多くの顔料、無機フィラーに親和性があり、塗料中で速やかに表面に吸着する。また本発明

16

中の金属化合物は比較的長い側鎖を有しているので、樹脂や溶剤などの有機マトリクスとの濡れ性が良好な結果、顔料や無機フィラーの分散性、塗膜の加成性が向上する。さらに末端に樹脂、溶剤成分と反応可能な二重結合を有しているので、塗膜の剛性も向上する。

【0029】次に本発明の内容を実施例を挙げ、詳細に説明する。尚、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではなく、本発明の性質をより明確に示すためのものである。

10 【0030】合成例1、2

無水フタル酸100g (675mmol)、エチレンリコールモノメタクリレート88g (677mmol)、p-メトキシフェノール1g (8mmol)を80℃で3時間混合、フタル酸モノエステル188gを合成、このエステル17g (61mmol)をテトラプロピルジルコネート10g (30.5mmol)に滴下、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物Z-1を23g調製した。また、さらにイソステアリン酸1.86g (6.5mmol)を5gのZ-1 (6.5mmol)に滴下、40℃2時間、アルコールを溜去しながら反応させて金属化合物Z-2を6.4g調製した。

20 【0031】合成例3~8

無水フタル酸100g (675mmol)、ポリオキシエチレンモノメタクリレート (ポリオキシエチレンの重合度4) 177g (675mmol)、p-メトキシフェノール1g (8mmol)を80℃で3時間混合、フタル酸モノエステル277gを合成、このエステル4.1.2g (61mmol)をテトラプロピルジルコネート10g (30.5mmol)に滴下、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物Z-3を47g調製した。同様に上記フタル酸エステル75.3g (91.5mmol)をテトラプロピルジルコネート10g (30.5mmol)に滴下、アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させ、金属化合物Z-4を79g調製した。またZ-3、Z-4各々10gに、上記フタル酸エステル5gを混合してZ-5、Z-6とした。また同様にZ-3、Z-4各々10gに、ポリオキシエチレンジメタクリレート (重合度4) 5gを混合してZ-7、Z-8とした。

30 【0032】合成例9~12

無水フタル酸100g (675mmol)、ポリオキシエチレンモノアクリレート (ポリオキシエチレンの重合度9) 316.5g (675mmol)、p-メトキシフェノール2g (16mmol)を80℃で3時間混合、フタル酸モノエステル416gを合成、このエステル18.8g (30.5mmol)をテトラプロピルジルコネート10g (30.5mmol)に滴下、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物Z-9を26g調製した。また、さら

に10gのZ-9(11.3mmol)にジトリデシルホスフェート10.5g(22.6mmol)を滴下、アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させ、金属化合物Z-10を19g調製した。またZ-9、Z-10各々10gに、2-エチルヘキシリメタクリレート5gを混合、Z-11、Z-12とした。

【0033】合成例13～16

無水マレイン酸100g(1.02mol)、ポリオキシエチレンモノメタクリレート(ポリオキシエチレンの重合度4)689g(1.02mol)、p-メトキシフェノール2g(1.6mmol)を80℃で3時間混合、マレイン酸モノエステル788gを合成、このエステル23.6g(30.5mmol)をテトラプロピルジルコネート10g(30.5mmol)に滴下、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物Z-13を31g調製した。同様に上記マレイン酸エステル47.2g(61.1mmol)をテトラプロピルジルコネート10g(30.5mmol)に滴下して金属化合物Z-14を53g調製した。またZ-13、Z-14各々10gに、スチレン5gを混合、Z-15、Z-16とした。

【0034】合成例17、18

無水マレイン酸100g(1.02mol)、ポリオキシエチレンモノアリル(ポリオキシエチレンの重合度2)148g(1.02mol)、p-メトキシフェノール1g(8mmol)を80℃で3時間混合、マレイン酸モノエーテル148gを合成、このエーテル14.8g(60.9mol)をテトラプロピルジルコネート10g(30.5mmol)に滴下、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物Z-17を21g調製した。同様に上記エーテル22.2g(91.4mmol)をテトラプロピルジルコネート10g(30.5mmol)に滴下して金属化合物Z-18を26g調製した。

【0035】合成例19～22

ジケテン50g(59.5mmol)、ポリオキシエチレンモノメタクリレート(ポリオキシエチレンの重合度4)401g(59.4mmol)、p-メトキシフェノール2g(1.6mmol)、4-ジメチルアミノビリジン100mg(0.8mmol)を80℃で3時間混合、アセト酢酸エステル450gを合成、このエステル46.3g(61mmol)をテトラプロピルジルコネート10g(30.5mmol)に滴下、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物Z-19を52g調製した。同様に上記アセト酢酸エステル69.5g(91.6mmol)をテトラプロピルジルコネート10g(30.5mmol)に滴下して金属化合物Z-20を74g調製した。またZ-19、Z-20各々10gに、ポリオキシエチレンジメタクリレート(重合度4)5gを混合、Z-21、Z

-22とした。

【0036】合成例23～26

無水フタル酸100g(67.5mmol)、ポリオキシエチレンモノメタクリレート(ポリオキシエチレンの重合度4)177g(67.5mmol)、p-メトキシフェノール1g(8mmol)を80℃で3時間混合、フタル酸モノエステル277gを合成、このエステル40.3g(49mmol)をトリイソプロポキシアルミニウム10g(49mmol)に滴下、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物A-1を47g調製した。同様に上記フタル酸エステル80.6g(98mmol)をトリイソプロポキシアルミニウム10g(49mmol)に滴下、アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させ、金属化合物A-2を84g調製した。またA-1、A-2各々10gに、ポリオキシエチレンジメタクリレート(重合度9)5gを混合してA-3、A-4とした。

【0037】合成例27～30

ジケテン50g(59.5mmol)、ポリオキシエチレンモノメタクリレート(ポリオキシエチレンの重合度4)401g(59.4mmol)、p-メトキシフェノール2g(1.6mmol)、4-ジメチルアミノビリジン100mg(0.8mmol)を80℃で3時間混合、アセト酢酸エステルを450g合成、このエステル37.2g(49mmol)をトリイソプロポキシアルミニウム10g(49mmol)に滴下、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物A-5を44.2g調製した。また、さらに20gのA-5にアセト酢酸オレイル7.8g(22.1mmol)を滴下して金属化合物A-6を26g調製した。またA-5、A-6各々10gに、合成例23で用いたポリオキシエチレンモノメタクリレートのフタル酸エステル5gを混合、A-7、A-8とした。

【0038】合成例31

以下は比較例のための合成例である。テトラプロピルチタネート10g(35.2mmol)に、マレイン酸モノアリル16.5g(105mmol)、p-メトキシフェノール0.1g(0.8mmol)を添加、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物化合物T-1を20g調製した。テトラプロピルチタネート10g(35.2mmol)に、マレイン酸モノオレイル25.8g(70.5mmol)、p-メトキシフェノール0.1g(0.8mmol)を添加、副生した低沸点アルコールを溜去しながら40℃で2時間反応させて金属化合物化合物T-2を31g調製した。

【0039】実施例1～30、比較例1～8

不飽和ポリエステル(武田薬品工業(株)製、ポリマー9305Z)100重量部、酸化チタン(トーケムブロダクト(株)、TCR-10)10重量部、炭酸カル

シウム（三共製粉（株）製、エスカロン100）20重量部、硬化触媒（日本油脂（株）製、バーブチルO）0.7重量部及び処理剤Z-1～22、A-1～8のうち1種類から0.6重量部を、ペイントシェーカーにて30分混合、塗料とした。この塗料をキシレン及びアセトンで脱脂した軟鋼板（0.8×70×150mm）に、40バーコーターを用いて塗布、130℃で30分間加熱硬化して塗膜試験片を形成した。この塗膜試験片の密着性を、100クロスカット（10mm×10mm、1マス1mm×1mm）のテープ剥離にて試験した

*（上島製作所（株）製）による材質追随性を調べた。なお比較のため、上記処理剤の代わりにチタネート系カップリング剤（味の素（株）製、ブレンアクトKR TT S、KR 38 S）、シラン系カップリング剤（日本ユニカ（株）製、A-171、A-174）、不飽和酸エステル系分散剤（ピックケミージャパン（株）製、Bykumen）、T-1、T-2および添加剤なしでの試験を行った。結果を表1に示す。

【0040】

10 【表1】

（n=2の平均）。また鉛筆硬度、エリクセン試験機*

処理剤	剥離試験 (/100)	鉛筆硬度	エリクセン試験 (mm)
Z-1	9.8	4 H	1.0 <
Z-2	9.9	4 H	1.0 <
Z-3	1.00	4 H	8
Z-4	1.00	4 H	9
Z-5	9.9	4 H	9
Z-6	9.9	4 H	1.0 <
Z-7	9.8	4 H	8
Z-8	9.9	4 H	8
Z-9	1.00	4 H	8
Z-10	9.9	4 H	1.0 <
Z-11	9.7	4 H	9
Z-12	9.6	4 H	1.0 <
Z-13	9.8	4 H	8
Z-14	9.8	4 H	8
Z-15	9.7	4 H	1.0 <
Z-16	9.9	4 H	8
Z-17	9.2	4 H	1.0 <
Z-18	9.6	4 H	8
Z-19	9.8	4 H	9
Z-20	1.00	4 H	1.0 <
Z-21	9.9	4 H	9
Z-22	9.9	4 H	0
A-1	1.00	4 H	1.0 <
A-2	9.9	4 H	8
A-3	9.5	4 H	8
A-4	9.7	4 H	1.0 <
A-5	9.8	4 H	8
A-6	9.8	4 H	8
A-7	9.5	4 H	9
A-8	9.5	4 H	8
TT S	5.4	H B	6
38 S	6.7	H B	8
A-171	7.0	2 H	1
A-174	6.6	4 H	2
Bykumen	4.6	H	4
T-1	6.5	H	3
T-2	6.0	H	4
未添加	4.3	H	3

【0041】実施例31～60、比較例9～16

アクリル系樹脂MMA溶液（三菱レーヨン（株）製、アクリルラップSY-430）100重量部、ベンガラ（バイエル社製、110M）10重量部、水酸化アルミニウム（昭和軽金属（株）製、ハイジライトH-32）20重量部、硬化触媒（日本油脂（株）製、バーブチルO）0.7重量部及び処理剤Z-1～22、A-1～8のうち1種類から0.4重量部を、ペイントシェーカーにて30分混合、塗料とした。この塗料をキシレン及びアセトンで脱脂した軟鋼板（0.8×70×150mm）に、40バーコーターを用いて塗布、130℃で3

0分間加熱硬化して塗膜試験片を形成した。この塗膜試験片の密着性を、100クロスカット（10mm×10mm、1マス1mm×1mm）のテープ剥離にて試験した（n=2の平均）。また鉛筆硬度、エリクセン試験機（上島製作所（株）製）による材質追随性を調べた。なお比較のため、上記処理剤の代わりにチタネート系カップリング剤（味の素（株）製、ブレンアクトKR TT S、KR 38 S）、シラン系カップリング剤（日本ユニカ（株）製、A-171、A-174）、不飽和酸エステル系分散剤（ピックケミージャパン（株）製、Bykumen）、T-1、T-2および添加剤なしでの

試験を行った。結果を表2に示す。

【0042】

*【表2】

*

処理剤	剥離試験 (/100)	鉛筆硬度	エリクセン試験 (mm)
Z-1	100	2H	10<
Z-2	100	2H	10<
Z-3	100	2H	10<
Z-4	99	2H	10<
Z-5	100	2H	10<
Z-6	99	2H	10<
Z-7	100	2H	10<
Z-8	100	2H	10<
Z-9	100	2H	10<
Z-10	99	2H	10<
Z-11	98	2H	10<
Z-12	99	2H	10<
Z-13	98	2H	10<
Z-14	99	2H	10<
Z-15	99	2H	10<
Z-16	99	2H	10<
Z-17	97	2H	10<
Z-18	98	2H	10<
Z-19	99	2H	10<
Z-20	100	2H	10<
Z-21	99	2H	10<
Z-22	99	2H	10<
A-1	99	2H	10<
A-2	100	2H	10<
A-3	99	2H	10<
A-4	99	2H	10<
A-5	99	2H	10<
A-6	99	2H	10<
A-7	98	2H	10<
A-8	99	2H	10<
TTS	65	H B	8
38S	86	H B	10<
A-171	80	HH	3
A-174	82	HH	3
Bykumen	75	HH	5
T-1	84	HH	5
T-2	81	HH	4
未添加	86	H	6

【0043】

【発明の効果】以上のように本発明の塗料、インキは剥

離強度、塗膜硬度、材質追随性いずれも向上していることがわかる。